

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-289156

(43)Date of publication of application : 10.10.2003

(51)Int.Cl.

H01L 33/00

H01L 21/205

(21)Application number : 2002-090607

(71)Applicant : STANLEY ELECTRIC CO LTD

(22)Date of filing : 28.03.2002

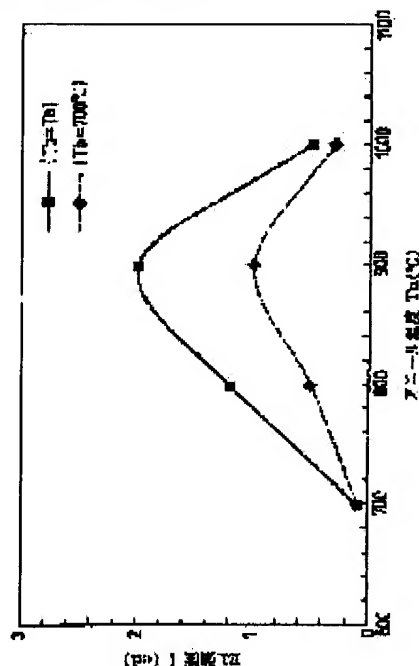
(72)Inventor : SATO HITOSHI
YAMASHITA YOUJI
HORIO TADASHI
TANIGUCHI KAZUYOSHI

(54) METHOD FOR GROWING GALLIUM NITRIDE-BASED COMPOUND SEMICONDUCTOR CRYSTAL AND COMPOUND SEMICONDUCTOR LIGHT-EMITTING ELEMENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To form a proper domain region having a proper In composition by desorbing excessive In contained in an In-excessive domain region in an InGaN layer.

SOLUTION: This method for growing a gallium nitride-based compound semiconductor crystal comprises a process for preparing a substrate, a process for supplying III elements including In and Ga and V elements including N onto the substrate to grow a well layer which is composed of a III-V compound semiconductor at a first growth temperature, and a process for supplying III elements including Ga and V elements including N onto the well layer to grow a barrier layer which is composed of a III-V compound semiconductor having a wider bandgap than that of the well layer, at a second growth temperature which is higher than the first growth temperature and can desorb the excessive In in the well layer.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-289156

(P2003-289156A)

(43) 公開日 平成15年10月10日 (2003. 10. 10)

(51) Int.Cl.⁷

H 0 1 L 33/00
21/205

識別記号

F I

H 0 1 L 33/00
21/205

データベース (参考)

C 5 F 0 4 1
5 F 0 4 5

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願2002-90607 (P2002-90607)

(22) 出願日 平成14年3月28日 (2002. 3. 28)

(71) 出願人 000002303

スタンレー電気株式会社
東京都目黒区中目黒2丁目9番13号

(72) 発明者 佐藤 均

東京都目黒区中目黒2-9-13 スタンレー電気株式会社内

(72) 発明者 山下 陽滋

東京都目黒区中目黒2-9-13 スタンレー電気株式会社内

(74) 代理人 100091340

弁理士 高橋 敬四郎 (外1名)

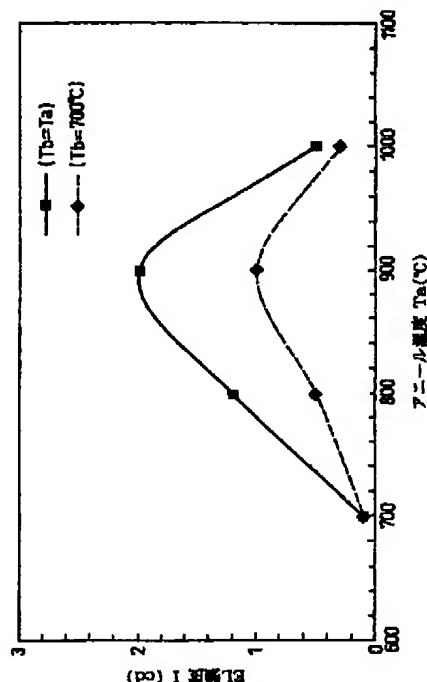
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 窒化ガリウム系半導体結晶の成長方法及び化合物半導体発光素子

(57) 【要約】

【課題】 InGa_{1-x}N_x層中のIn過剰ドメイン領域に含まれる余剰なInを脱離させ、適切なIn組成を有する適正ドメイン領域を形成する。

【解決手段】 基板を準備する工程と、基板上にInとGaとを含むIII族元素とNを含むV族元素とを供給し、第1の成長温度で、III-V族化合物半導体により形成される井戸層を成長する工程と、井戸層の上に、Gaを含むIII族元素とNを含むV族元素とを供給し、第1の成長温度よりも高く井戸層中の過剰なInを除去できる第2の成長温度で、井戸層よりも広いバンドギャップを有しIII-V族化合物半導体により形成される障壁層を成長する工程とを含む。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 a) 基板を準備する工程と、

b) 前記基板上にInとGaとを含むIII族元素とNを含むV族元素とを供給し、第1の成長温度でIII-V族化合物半導体により形成される井戸層を成長する工程と、

c) 前記井戸層の上に、Gaを含むIII族元素とNを含むV族元素とを供給し、前記第1の成長温度よりも高く前記井戸層中の過剰なInを除去できる第2の成長温度で、前記井戸層よりも広いバンドギャップを有しIII-V族化合物半導体により形成される障壁層を成長する工程とを含む窒化ガリウム系半導体結晶の成長方法。

【請求項2】 前記工程a)と前記工程c)との間に、前記第1の成長温度よりも高く前記井戸層中の過剰なInを除去できる第3の温度でアニールを行う工程を含む請求項1に記載の窒化ガリウム系半導体結晶の成長方法。

【請求項3】 前記アニールを行う時間は、30分以内である請求項2に記載の窒化ガリウム系半導体結晶の成長方法。

【請求項4】 前記井戸層が $Al_xGa_yIn_{1-x-y}N$ 層であり、前記障壁層がGa₂N層である請求項1から3までのいずれか1項に記載の窒化ガリウム系半導体結晶の成長方法。但し、 $0 \leq x < 1$ 、 $0 \leq y < 1$ 及び $0 \leq x + y < 1$ である。

【請求項5】 基板と、

該基板上に形成された第1導電型の第1クラッド層と、該第1クラッド層上に形成され、請求項1から4までのいずれか1項に記載の窒化ガリウム系半導体結晶の成長方法を用いて形成され、前記井戸層と前記障壁層との積層を含む量子井戸構造と、

該量子井戸構造上に形成された前記第1導電型と異なる第2導電型の第2クラッド層と、

前記第1クラッド層と電気的に接続される第1電極と、前記第2クラッド層と電気的に接続される第2電極とを含む化合物半導体発光素子。

【請求項6】 基板と、

該基板上に形成された第1導電型の第1クラッド層と、該第1クラッド層上に形成され、III族元素としてInとGaとを含むとともに、V族元素としてNを含むIII-V族化合物半導体により形成される井戸層と、前記井戸層の上に形成され、前記井戸層よりも広いバンドギャップを有し、III族元素としてGaを含み、V族元素としてNを含むIII-V族化合物半導体により形成される障壁層との積層を少なくとも一単位以上含む量子井戸構造であって、前記井戸層と前記障壁層との界面に過剰なInN組成を有するInN遊離層が形成されている量子井戸構造と、

該量子井戸構造上に形成された前記第1導電型と異なる第2導電型の第2クラッド層と、

前記第1クラッド層と電気的に接続される第1電極と、前記第2クラッド層と電気的に接続される第2電極とを含む化合物半導体発光素子。

【請求項7】 a) 基板を準備する工程と、b) 前記基板上にInとGaとを含むIII族元素と、Nを含むV族元素とを供給してIII-V族化合物半導体により形成される井戸層を成長する工程であって、前記井戸層の成長期間内の少なくとも一定期間中、水素ガスを導入しつつ前記井戸層を成長する工程と、c) 前記井戸層の上に、前記井戸層よりも広いバンドギャップを有し、Gaを含むIII族元素と、Nを含むV族元素とを供給してIII-V族化合物半導体により形成される障壁層を成長する工程とを含み、水素ガスの導入量は、全導入ガス流量の10%以下である窒化ガリウム系半導体結晶の成長方法。

【請求項8】 a) 基板を準備する工程と、b) 前記基板上にInとGaとを含むIII族元素と、Nを含むV族元素とを供給して、III-V族化合物半導体により形成される井戸層を成長する工程と、c) 前記井戸層の成長後に成長中断期間を設けるとともに、該成長中断期間内の少なくとも一定期間中、全導入ガス流量の5%以上の流量を有する水素ガスを導入する工程と、d) 前記井戸層の上に、Gaを含むIII族元素と、Nを含むV族元素とを供給し、前記井戸層よりも広いバンドギャップを有するIII-V族化合物半導体障壁層を成長する工程とを含む窒化ガリウム系半導体結晶の成長方法。

【請求項9】 前記b)工程は、前記井戸層の成長期間内の少なくとも一定期間中、全導入ガス流量の10%以下の流量を有する水素ガスを導入しつつ成長する工程を含む請求項8に記載の窒化ガリウム系半導体結晶の成長方法。

【請求項10】 前記井戸層が $Al_xGa_yIn_{1-x-y}N$ 層であり、前記障壁層はGa₂N層である請求項7から9までのいずれか1項に記載の窒化ガリウム系半導体結晶の成長方法。但し、 $0 \leq x < 1$ 、 $0 \leq y < 1$ 及び $0 \leq x + y < 1$ である。

【請求項11】 前記成長中断期間中は、前記III族元素の供給を停止するとともに、前記V族元素をキャリアガスとして供給する工程を含む請求項8から10までのいずれか1項に記載の窒化ガリウム系半導体結晶の成長方法。

【請求項12】 基板と、該基板上に形成された第1導電型の第1クラッド層と、該第1クラッド層上に形成され、請求項7のb)およびc)工程を含む工程により形成され、前記井戸層と前記障壁層との積層を含む量子井戸構造と、該量子井戸構造上に形成された前記第1導電型と異なる第2導電型の第2クラッド層と、

前記第1クラッド層と電気的に接続される第1電極と、前記第2クラッド層と電気的に接続される第2電極とを含む化合物半導体発光素子。

【請求項7】 a) 基板を準備する工程と、

b) 前記基板上にInとGaとを含むIII族元素と、Nを含むV族元素とを供給してIII-V族化合物半導体により形成される井戸層を成長する工程であって、前記井戸層の成長期間内の少なくとも一定期間中、水素ガスを導入しつつ前記井戸層を成長する工程と、

c) 前記井戸層の上に、前記井戸層よりも広いバンドギャップを有し、Gaを含むIII族元素と、Nを含むV族元素とを供給してIII-V族化合物半導体により形成される障壁層を成長する工程とを含み、水素ガスの導入量は、全導入ガス流量の10%以下である窒化ガリウム系半導体結晶の成長方法。

【請求項8】 a) 基板を準備する工程と、b) 前記基板上にInとGaとを含むIII族元素と、Nを含むV族元素とを供給して、III-V族化合物半導体により形成される井戸層を成長する工程と、

c) 前記井戸層の成長後に成長中断期間を設けるとともに、該成長中断期間内の少なくとも一定期間中、全導入ガス流量の5%以上の流量を有する水素ガスを導入する工程と、

d) 前記井戸層の上に、Gaを含むIII族元素と、Nを含むV族元素とを供給し、前記井戸層よりも広いバンドギャップを有するIII-V族化合物半導体障壁層を成長する工程とを含む窒化ガリウム系半導体結晶の成長方法。

【請求項9】 前記b)工程は、前記井戸層の成長期間内の少なくとも一定期間中、全導入ガス流量の10%以下の流量を有する水素ガスを導入しつつ成長する工程を含む請求項8に記載の窒化ガリウム系半導体結晶の成長方法。

【請求項10】 前記井戸層が $Al_xGa_yIn_{1-x-y}N$ 層であり、前記障壁層はGa₂N層である請求項7から9までのいずれか1項に記載の窒化ガリウム系半導体結晶の成長方法。但し、 $0 \leq x < 1$ 、 $0 \leq y < 1$ 及び $0 \leq x + y < 1$ である。

【請求項11】 前記成長中断期間中は、前記III族元素の供給を停止するとともに、前記V族元素をキャリアガスとして供給する工程を含む請求項8から10までのいずれか1項に記載の窒化ガリウム系半導体結晶の成長方法。

【請求項12】 基板と、該基板上に形成された第1導電型の第1クラッド層と、該第1クラッド層上に形成され、請求項7のb)およびc)工程を含む工程により形成され、前記井戸層と前記障壁層との積層を含む量子井戸構造と、該量子井戸構造上に形成された前記第1導電型と異なる第2導電型の第2クラッド層と、

前記第1クラッド層と電気的に接続される第1電極と、前記第2クラッド層と電気的に接続される第2電極とを含む化合物半導体発光素子。

【請求項7】 a) 基板を準備する工程と、b) 前記基板上にInとGaとを含むIII族元素と、Nを含むV族元素とを供給してIII-V族化合物半導体により形成される井戸層を成長する工程であって、前記井戸層の成長期間内の少なくとも一定期間中、水素ガスを導入しつつ前記井戸層を成長する工程と、c) 前記井戸層の上に、前記井戸層よりも広いバンドギャップを有し、Gaを含むIII族元素と、Nを含むV族元素とを供給してIII-V族化合物半導体により形成される障壁層を成長する工程とを含み、水素ガスの導入量は、全導入ガス流量の10%以下である窒化ガリウム系半導体結晶の成長方法。

【請求項8】 a) 基板を準備する工程と、b) 前記基板上にInとGaとを含むIII族元素と、Nを含むV族元素とを供給して、III-V族化合物半導体により形成される井戸層を成長する工程と、c) 前記井戸層の成長後に成長中断期間を設けるとともに、該成長中断期間内の少なくとも一定期間中、全導入ガス流量の5%以上の流量を有する水素ガスを導入する工程と、d) 前記井戸層の上に、Gaを含むIII族元素と、Nを含むV族元素とを供給し、前記井戸層よりも広いバンドギャップを有するIII-V族化合物半導体障壁層を成長する工程とを含む窒化ガリウム系半導体結晶の成長方法。

【請求項9】 前記b)工程は、前記井戸層の成長期間内の少なくとも一定期間中、全導入ガス流量の10%以下の流量を有する水素ガスを導入しつつ成長する工程を含む請求項8に記載の窒化ガリウム系半導体結晶の成長方法。

【請求項10】 前記井戸層が $Al_xGa_yIn_{1-x-y}N$ 層であり、前記障壁層はGa₂N層である請求項7から9までのいずれか1項に記載の窒化ガリウム系半導体結晶の成長方法。但し、 $0 \leq x < 1$ 、 $0 \leq y < 1$ 及び $0 \leq x + y < 1$ である。

【請求項11】 前記成長中断期間中は、前記III族元素の供給を停止するとともに、前記V族元素をキャリアガスとして供給する工程を含む請求項8から10までのいずれか1項に記載の窒化ガリウム系半導体結晶の成長方法。

【請求項12】 基板と、該基板上に形成された第1導電型の第1クラッド層と、該第1クラッド層上に形成され、請求項7のb)およびc)工程を含む工程により形成され、前記井戸層と前記障壁層との積層を含む量子井戸構造と、該量子井戸構造上に形成された前記第1導電型と異なる第2導電型の第2クラッド層と、

前記第1クラッド層と電気的に接続される第1電極と、前記第2クラッド層と電気的に接続される第2電極とを含む化合物半導体発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、窒化ガリウム系の半導体結晶の成長方法および化合物半導体発光素子に関する。

【0002】

【従来の技術】青色ダイオードや青色レーザーダイオードとしては、窒化ガリウム(GaN)系の半導体材料を用いると良い。特にInGaNのバンドギャップは、2 eVから3.4 eVまでの間であるため上記光半導体素子用の材料として有望視されている。

【0003】図20を参照して、窒化ガリウム系化合物半導体素子の構造を多重量子井戸(MQW)を有する発光ダイオード(LED)を例に説明する。図20はInGaN層を活性層として用いる発光ダイオードの断面図である。

【0004】図20に示すように、発光ダイオードXは、サファイア基板101上に、サファイア基板101側から順に、ノンドープのGaNバッファ層102と、Siドープのn型GaNコンタクト層103と、n型AlGaNクラッド層104と、n型GaN障壁層105と、ノンドープのInGaN井戸層106とn型GaN障壁層107とノンドープのInGaN井戸層108とn型GaN障壁層109とから構成される多重量子井戸層(MQW)と、Mgドープのp型AlGaNクラッド層110と、p型GaNコンタクト層111とがこの順番で形成された積層を有している。p型GaNコンタクト層111の一部領域をエッチングし、n型GaNコンタクト層103を露出させる。p型GaNコンタクト層111上に開口115が形成されており、Ni/Auによりp型電極112が形成されている。n型GaNコンタクト層103の露出表面上に、Ti/Alによりn型電極114が形成されている。p型電極112とn型電極114との間に所定の電圧を印加すると、MQWから所定の波長を有する光が生じ、例えば開口115から出射する。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】窒化ガリウム系化合物半導体の製造方法において、井戸層として用いられるInGaN層は、高品質かつ良好な結晶性を有すること、青色から緑色にかけての発光デバイスを得るために高いIn組成を有することが必要である。

【0006】しかしながら、InGaNなどInを含むGaN系化合物材料は、Inの蒸気圧が高いのでInが脱離しやすい。Inを含まない他の窒化ガリウム系化合物材料と異なり成長温度を高くすることが困難である。

【0007】また、InGaN層を有機金属気相成長法

(MOCVD法)により成長する場合に、キャリアガスとしてエッチング効果の生じにくい窒素ガスを用いる技術が、例えば特開平6-196757号公報に開示されている。同公報によれば、窒素ガスを用いると、Inの脱離をある程度抑制できるため、InGaN層を比較的高温で成長することができる。

【0008】なお、上記のエッチングとは、気相中での結晶成長過程で起こる付着分子の離脱、或いは部分分子層や完成面から気相中への分子(原子)の脱離を意味する。

【0009】加えて、InGaN層の成長後におけるInの脱離を防止するために、窒素キャリアガスの切り替え或いは中断時間を可能な限り短くし、速やかにギャップ層或いはバリア層又はクラッド層を積層する技術が、例えば特開平11-68159号公報又は特開2000-49377号公報に開示されている。

【0010】本発明の目的は、InGaN層を含むGaN系化合物半導体材料を、高品質かつ良好な結晶性を有する条件で成長させる技術を提供することである。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明の一観点によれば、a)基板を準備する工程と、b)前記基板上にInとGaとを含むIII族元素とNを含むV族元素とを供給し、第1の成長温度でIII-V族化合物半導体により形成される井戸層を成長する工程と、c)前記井戸層の上に、Gaを含むIII族元素とNを含むV族元素とを供給し、前記第1の成長温度よりも高く前記井戸層中の過剰なInを除去できる第2の成長温度で、前記井戸層よりも広いバンドギャップを有しIII-V族化合物半導体により形成される障壁層を成長する工程とを含む窒化ガリウム系半導体結晶の成長方法が提供される。

【0012】上記成長方法によれば、井戸層中に過剰なInを含むIn過剰ドメインが存在しても、過剰なInを脱離させることができる。従って、井戸層内のIn組成を均質にすることができる。

【0013】本発明の別の観点によれば、基板と、該基板上に形成された第1導電型の第1クラッド層と、該第1クラッド層上に形成され、III族元素としてInとGaとを含むとともに、V族元素としてNを含むIII-V族化合物半導体により形成される井戸層と、前記井戸層の上に形成され、前記井戸層よりも広いバンドギャップを有し、III族元素としてGaを含み、V族元素としてNを含むIII-V族化合物半導体により形成される障壁層とを少なくとも一単位以上含む量子井戸構造であって、前記井戸層と前記障壁層との界面に過剰なInNを含むInN遊離層が形成されている量子井戸構造と、該量子井戸構造上に形成された前記第1導電型と異なる第2導電型の第2クラッド層と、前記第1クラッド層と電気的に接続される第1電極と、前記第2クラッド層と電気的に接続される第2電極とを含む化合物半導体

発光素子が提供される。

【0014】上記化合物半導体発光素子は、量子井戸構造中にIn組成の均質な井戸層を有しているため、高い発光強度を有する。

【0015】本発明のさらに他の観点によれば、a)基板を準備する工程と、b)前記基板上にInとGaとを含むIII族元素と、Nを含むV族元素とを供給してIII-V族化合物半導体により形成される井戸層を成長する工程であって、前記井戸層の成長期間内の少なくとも一定期間中、水素ガスを導入しつつ前記井戸層を成長する工程と、c)前記井戸層の上に、前記井戸層よりも広いバンドギャップを有し、Gaを含むIII族元素と、Nを含むV族元素とを供給してIII-V族化合物半導体により形成される障壁層を成長する工程とを含み、水素ガスの導入量は、全導入ガス流量の10%以下である窒化ガリウム系半導体結晶の成長方法が提供される。

【0016】上記の成長方法を用いると、井戸層中に過剰なInを含むIn過剰ドメインが存在しても、過剰なInを脱離させることができる。従って、井戸層内のIn組成を均質にすることができる。

【0017】

【発明の実施の形態】InGa_N層は、非混和性をもつ結晶であるため、井戸層(InGa_N層)はInが過剰に含まれた領域(以下、「In過剰ドメイン」と称す。)と、Inが適正量含まれた領域(以下、「適正ドメイン」と称す。)とが混在した状態になりやすい。井戸層を成長した後、速やかに上層、例えば障壁層などを成長することにより、Inの脱離を抑制することができる。

【0018】ところが、上記In過剰ドメインと適正ドメインとが混在する場合に、両者の混在状態が異なると、例えばInGa_N井戸層からの発光特性が大きく変化してしまう。

【0019】In過剰ドメインは、Inの組成が高いため、井戸層全体としてもInの含有率が高くなるという利点はある。しかしながら、In過剰ドメイン層は、その結晶性が極めて悪い。In過剰ドメイン層の上に成長させる層の結晶性も悪い状態を引き継ぐことになる。すなわち、In過剰ドメインが存在すると、井戸層のみではなく、その上に成長される層の結晶性も悪くなってしまふ。井戸層や障壁層の結晶性が悪いと、半導体発光素子を製造した場合に、発光素子の発光効率や電気的特性も悪くなってしまふ。

【0020】上記の実験結果に基づき、発明者は、In過剰ドメインから過剰なInを抜き取ることにより、良好な結晶性を有する井戸層及びその上の積層を形成することができると考えた。

【0021】以下、上記考察に基づき、本発明の第1の実施の形態による半導体技術について図1及び図2

(A)から(D)までを参照して説明する。図1は、本発明の第1の実施の形態による発光素子(LED)の構造を示す断面図であり、図2(A)は成長温度を、図2(B)はGa源の導入タイミングを、図2(C)はIn源の導入タイミングを示すタイミングチャート図であり、図2(D)には各成長工程の名称を示している。

【0022】まず、出発基板としてサファイア基板1を十分に洗浄する。洗浄後のサファイア基板を、MOCVD法用の反応管内に装入する。反応管内に水素と窒素との混合ガスを流しながら、サファイア基板1を約1050℃で7分間加熱することにより、サファイア基板1の表面をクリーニングする。

【0023】次に、サファイア基板1の温度を550℃まで下げる。550℃において、III族元素源としてトリメチルガリウム(TM_G)を、V族元素源としてアンモニア(NH₃)を流す。サファイア基板1上に、Ga_Nにより形成される低温バッファ層2が成長する。

【0024】この後、TM_Gの供給を止め、低温バッファ層2の成長を止めるが、NH₃は、後述するp型コンタクト層11の形成後に基板温度を700℃にまで下げるまでの間、流したままとする。

【0025】低温バッファ層2を成長した後、サファイア基板1の温度を980℃まで上昇させ、約5分間、低温バッファ層2のアニールを行う。その後、基板温度を1020℃まで上昇させる。基板温度を1020℃に保持した状態で、III族元素の原料ガスとして例えばトリメチルガリウム(TM_G)を、V族元素の原料ガスとして例えばアンモニアを用いる。これらのガスを反応管内に流す。尚、n型不純物をドーピングする場合には、不純物ドーピング用のガスとして例えばSiH₄(モノシラン)を用いればよい。低温バッファ層2上に、n型Ga_N層によりn型コンタクト層3が形成される。

【0026】次いで、原料ガスとしてさらにトリメチルアルミニウム(TMA)を加える。n型コンタクト層3の上に、n型AlGa_N層によりn型クラッド層4を形成する。

【0027】時間t₁において、TMA、TM_G及びSiH₄ガスの導入を停止すると共に、キャリアガスを水素のみから窒素のみに切り替える。

【0028】より詳細に説明すると、時間t₁以前ではキャリアガスは水素で補助ガスに若干の窒素を用いており、反応炉内には水素/窒素混合ガスが供給される。時間t₁以降はキャリアガスに窒素、補助ガスにも窒素を用いるため反応管内には窒素だけが供給される。切り替えた時点で瞬時にキャリアガスの供給は水素から窒素に切り替わるが、反応管内の水素を完全に追い出して窒素100%になるには若干のタイムラグがある。

【0029】時間t₂からt₃までの間に、基板温度を900℃に下げる。アンモニアガスを流した状態で時間t₄まで基板温度を安定化させる。3分間経過後(時間

10

20

30

40

50

t4)にTMGガスとSiH₄ガスとを流し、時間t5までの間にn型Ga_{0.5}Nにより形成される第1障壁層5を成長する。図2に示した障壁層の成長温度は900℃であるが、700℃、800℃、900℃及び1000℃のうちから選択されるいずれかの成長温度で成長する実験を行った。障壁層の膜厚は6nmである。時間t5から時間t6の間に、反応管内のTMG、SiH₄を追い出す。

【0030】第1障壁層5を成長させた後、時間t7までの間に基板温度を700℃まで下げる。時間t7からt8までの間に基板温度を安定化させる。時間t8において、III族元素の原料ガスとしてTMGとTMI(トリメチルインジウム)とアンモニアとを用い、ノンドープのInGa_{0.5}Nにより形成される第1井戸層6を成長する。井戸層の膜厚は3nmである。成長温度は700℃に固定した。第1井戸層6を成長した後、時間t9でTMGとTMIとの導入を停止する。時間t9から時間t10までの間、700℃の温度を保持したまま、反応管内のTMGおよびTMIを追い出す。時間t10から時間t11までの間の約1分間の間に基板温度を900℃まで上昇させる。アンモニアガスを流した状態で時間t11から時間t12まで900℃で3分間のアニールを行う。この工程を井戸層成長後のアニール工程と称する。

【0031】次に、時間t12においてTMGとSiH₄とを原料ガスとして反応管内に導入し、時間t13までの間、n型Ga_{0.5}Nにより形成される第2障壁層7を成長する。

【0032】同様の工程によって時間t14までの間に井戸層と障壁層とを順次成長することにより、多重量子井戸構造を形成することができる。多重量子井戸を構成する障壁層のうち、最上層の井戸層8とその上の障壁層9とを成長する。最終障壁層9の成長温度は900℃である。その後、キャリアガスとして水素/窒素混合ガスを流すとともに、基板温度を920℃まで上げる。*

*【0033】時間t24において、原料ガスとして、TMAとTMGとCp₂Mg(ビス(シクロペンタジエン)マグネシウム;BIS-(CYCLOPENTADIENYL)MAGNESIUM)とを反応管中に導入する。p型ドーパントであるMgがドーピングされたp型AlGa_{0.5}N層よりなるp型クラッド層10を成長する。尚、図2においては、TMAとCp₂Mgとの供給タイミングに関するタイミングチャートは省略した。

【0034】その後、TMAガスの導入を停止する。p型Ga_{0.5}N層より形成されるp型コンタクト層11を成長する。次いで、TMGとCp₂Mgとの導入を停止する。基板温度を700℃まで下げる。アンモニアガスの導入を停止し、基板温度を室温まで下げる。

【0035】以上の工程により形成され、エピタキシャル層が形成されたエピ成長基板を反応管から取り出す。エピ成長基板にRTA(Rapid Thermal Anneal)法により、窒素ガス雰囲気中において、900℃2分間のアニールを行う。その後、室温まで冷却する。エピ成長基板の一部領域を、n型コンタクト層3が厚さ方向に一部除去されるまでエッチングする。n型コンタクト層3の露出した領域上に例えば、TiとAl合金とにより形成されるn型電極14を形成する。p型コンタクト層11上に、例えばニッケルとAu合金とにより形成されるp型電極12を形成する。

【0036】尚、上記のアニール工程は、第1障壁層5を900℃の高温で成長し、かつ、第1井戸層6の成長を行った後に、900℃の高温でアニールを行う工程である。第1の実施の形態による半導体成長技術を高温アニール・高温障壁層成長型の成長技術と称することができる。

【0037】各層を形成する際の原料ガスのモル流量比およびキャリア密度の一例を表1に示す。

【0038】

【表1】

	原料ガス	
	モル流量比	キャリア密度(1/cm ³) *3
n型コンタクト層3	1×10 ⁻⁴ *1	Nd=5×10 ¹⁸
n型クラッド層4	1×10 ⁻⁴ *1	Nd=5×10 ¹⁸
n型障壁層5	1×10 ⁻⁴ *1	Nd=5×10 ¹⁷
p型クラッド層10	5×10 ⁻³ *2	Na=1×10 ¹⁷
p型コンタクト層11	5×10 ⁻³ *2	Na=5×10 ¹⁷

*1 SiH₄とTMGとのモル流量比SiH₄/TMGを示す。

*2 Cp₂MgとTMGとのモル流量比Cp₂Mg/TMGを示す。

*3 Ndはドナーのキャリア密度を示し、Naはアクセプタのキャリア密度を示す。

【0039】上述した工程により、発光ダイオードが形成される。発光ダイオードの構造について以下に説明する。

*【0040】図1に基づき、上記の工程により製造した発光ダイオードの構造についてまとめて説明する。発光ダイオードAでは、サファイア基板1上に、サファイア基

板1側から順に、ノンドープのGa_{0.9}N_{0.1}バッファ層2と、Siドープのn型Ga_{0.9}N_{0.1}コンタクト層3と、n型AlGa_{0.9}Nクラッド層4と、n型Ga_{0.9}N障壁層5と、ノンドープのInGa_{0.9}N井戸層6とn型Ga_{0.9}N障壁層7とノンドープのInGa_{0.9}N井戸層8とn型Ga_{0.9}N障壁層9とを含んで構成される多重量子井戸層と、Mgドープのp型AlGa_{0.9}Nクラッド層10と、p型Ga_{0.9}Nコンタクト層11とがこの順番で積層されている。

【0041】p型Ga_{0.9}Nコンタクト層11の表面に、Ni/Auにより、開口15を有するp型電極12が形成されている。積層の一部領域においてn型Ga_{0.9}Nコンタクト層3の表面が露出している。この表面にTi/Alによりn型電極14が形成されている。p型電極12とn型電極14との間に所定の電圧を印加すると、開口15から所定の波長を有する光h_νが出射する。

【0042】上記発光ダイオードAについてEL(エレクトロルミネッセンス)測定を行った。900℃で障壁層を成長した試料に関して、順方向電流20mA、順方向電圧V_f=3.7Vにおいて発光を観測した。発光波長λ=438nm、発光強度I=2cdである。

【0043】なお、この測定に用いた発光ダイオードAの平面視上のサイズは300μm角(9×10⁻⁴cm²)であり、発光を取り出すことのできる開口面積は約4×10⁻⁴cm²である。

【0044】従来例として、井戸層の成長後に700℃を保ったまま障壁層を堆積したサンプルがあり、このサンプルの特性は、後掲の図4、図5、図6それぞれにおいてT_b=700℃の菱形プロットで示されるデータの内の、横軸(アニール温度)の値が700℃のときのデータで示されている。

【0045】次に、本発明の第2の実施の形態による半導体技術について図3(A)から(D)までを参照して説明する。図3(A)は成長温度を、図3(B)はGa源の導入タイミングを、図3(C)はIn源の導入タイミングを示すタイミングチャート図であり、図3(D)には各成長工程の名称を示している。

【0046】尚、本実施の形態による半導体成長技術においては、n型クラッド層成長直後までは第1の実施の形態による半導体成長技術と同じ工程を行うため、それまでの工程については説明を省略する。発光ダイオードの構造も図1に示す構造と同様である。従って、構造に関しては図1を参照して説明する。

【0047】n型クラッド層4を成長した後、TMAとTMGとSiH₄とを含む反応ガスの反応管中への導入を時間t1において停止する。時間t2で、主キャリアガスを水素から窒素に切り替えとともに、基板温度を時間t3までかけて700℃まで下げる。温度を安定化させるため、アンモニアガスを流した状態で時間t3から時間t4までの3分間の間、700℃を維持する。

【0048】次に、TMGとSiH₄とを原料ガスとし

て用い、時間t4から時間t5までの間、n型Ga_{0.9}N層よりなる第1障壁層5を成長する。尚、第1の実施の形態によれば、第1障壁層5は900℃で成長した。第2の実施の形態による半導体成長技術においては、第1障壁層5を700℃程度の低温で成長する。

【0049】第1障壁層5を成長した後、時間t5においてTMGとSiH₄との導入を停止する。時間t6までの間において、反応管内の材料ガスを追い出す。その後、時間t6において、III族元素の原料ガスとしてTMGとTMIとを導入する。時間t6からノンドープのInGa_{0.9}N層により形成される第1井戸層6を成長する。時間t7においてTMGとTMIの導入を停止し、第1井戸層6の成長を停止する。時間t7から時間t8までその状態を保った後、時間t8から時間t9までの1分間の間において、基板温度を900℃まで昇温する。その後、時間t9から時間t10までの30秒間にアニールを行う。

【0050】尚、アニール温度を、700、800、900及び1000℃として実験を行った。アニール温度が700℃である条件は、従来の半導体結晶技術における成長条件と同じである。

【0051】時間t10から時間t11までの間に、基板温度を700℃まで下げる。温度を安定化させるため、時間t11から時間t12までの3分間、700℃の温度に保つ。その後の工程は、井戸層と障壁層とを順次成長させる多重量子井戸構造形成工程を含め、第1の実施の形態と同様である。

【0052】図1に示す構造と同様の発光ダイオードを製造し、その特性を測定した。順方向電流20mA、順方向電圧V_f=4.8Vにおいて発光を観測した。発光波長λ=433nm、発光強度I=1cdであった。

【0053】上記のアニール工程は、第1障壁層5を700℃の低温で成長し、かつ、第1井戸層6の成長を行った後に、900℃の高温で行われる。第2の実施の形態による半導体成長技術を高温アニール・低温障壁層成長型の成長技術と称することができる。

【0054】次に、図4から図7までを参照して、本発明の第1及び第2の実施の形態による半導体成長技術を用いて成長した発光ダイオードに関して得られた特性について説明する。図4は、井戸層成長後のアニール温度T_aと発光波長λとの関係を示す図である。図5は、井戸層成長後のアニール温度T_aとELの発光強度I(EL強度I)との関係を示す図である。図6は、井戸層成長後のアニール温度T_aとダイオードの順方向立ち上がり電圧V_f(順方向電圧V_f)との関係を示す図である。図7は、多重量子井戸構造の断面のTEM(透過型電子顕微鏡)写真である。

【0055】図4において、黒塗りの四角のプロットは、第1の実施の形態による半導体成長技術を用いた場合のデータであり、井戸層成長後のアニール温度T_aと

障壁層の成長温度 T_b とを等しくした場合のデータを示す図である。黒塗りの菱形のプロットは、第2の実施の形態による半導体成長技術を用いた場合のデータであり、障壁層の成長温度 T_b を 700°C に固定した場合のデータを示す図である。

【0056】図4に示すように、第1及び第2の実施の形態による半導体成長技術のいずれを用いても、井戸層成長後のアニール温度 T_a が 900°C を越え 1000°C に近くなると、発光波長 λ は急激に短波長側にシフトしてしまうことがわかる。井戸層成長後のアニール温度 T_a を高くしていくと、障壁層を低温(700°C)で成長させた場合の方が、障壁層を高温(900°C)で成長させた場合に比べて発光波長が短波長側に余分にシフトしていることがわかる。

【0057】短波長にシフトする理由は、アニール後にアニールと同一温度で障壁層を堆積させないまま温度を再び降下させているため、その間に、むき出しになっている井戸層の層状態が変化しているためであると思われる。例えば温度降下の間にIn成分が微量抜けたり、井戸層の一部がより蒸発したりすることによって、井戸層の膜厚が薄くなったためと考えられる。

【0058】図4より、アニール温度が 700°C から 900°C までの温度範囲においては、発光波長は低波長側にそれほど大きくシフトしていないことがわかる。

【0059】図5に示すように、発光強度 I (EL強度 I)は、障壁層の成長温度 T_b が 900°C 近傍であり、かつ、井戸層成長後のアニール温度 T_a も 900°C 近傍の場合に最も高くなることがわかった。井戸層を成長した後に高温でアニールすることにより、発光素子の発光強度を高めることができる。これは、井戸層を高温でアニールすることにより、InGaIn井戸層中から過剰なIn(N)が脱離し、適切な組成を有する良質なInGaIn層が残ることに起因すると推測される。

【0060】図6に示すように、発光ダイオードの順方向立ち上がり電圧 V_f (順方向電圧 V_f)は、全般的に、井戸層成長後のアニール温度 T_a が高くなるほど小さくなる傾向がある。そして、障壁層の成長温度 T_b が高いほど、順方向立ち上がり電圧 V_f がより低くなる傾向があることが分かる。これから、障壁層を低温で成長すると、障壁層の膜質はあまり良くないと推測される。従って、順方向立ち上がり電圧 V_f をできるだけ低くするという観点からは、障壁層はできるだけ高い温度で成長することが好ましい。

【0061】以上の結果によれば、井戸層を成長した後のアニール温度と障壁層の成長温度とを従来よりも高くすることにより、発光波長の短波長側へのシフトを抑制しつつ、高い発光強度と低い順方向立ち上がり電圧をえることができる。

【0062】図7(A)に示すように、 $T_a=900^\circ\text{C}$ 、 $T_b=900^\circ\text{C}$ の条件で成長した多重量子井戸構造

は、厚さ方向の中心付近の黒い部分(井戸層)に凹凸が見られる。一方、図7(B)に示すように、 $T_a=700^\circ\text{C}$ 、 $T_b=700^\circ\text{C}$ の条件で成長した従来型の多重量子井戸構造は、井戸層の膜厚が均一になっている。井戸層における組成もほぼ均一であると思われる。

【0063】図7(A)において観察された井戸層の膜厚方向における凹凸は、過剰なInNが解離した結果生じたものと考えられる。これに付随して井戸層のInN組成にも不均一が生じており、InGaIn層における過剰なInの脱離により、良好な結晶性を有するInGaIn層が形成されているものと考えられる。

【0064】以上の結果より、障壁層の成長温度は、井戸層の成長温度よりも高くするのが良い。井戸層の成長後、次の層を成長する前に井戸層を高温にさらすと良いことがわかる。

【0065】次に、本発明の第3の実施の形態による半導体技術について説明する。本実施の形態による半導体技術は、第2の実施の形態による半導体技術とほぼ同様の工程を用いる。但し、第2の実施の形態においては、第1井戸層6を成長した後の 900°C でのアニール時間を30秒としたのに対して、本実施の形態においては、 900°C でのアニール時間を30分と長時間アニールを行った点においてのみ異なっている。

【0066】その後の工程は、井戸層と障壁層とを順次成長させて多重量子井戸構造を形成する工程を含め、第2の実施の形態と同様である。

【0067】図1に示す構造と同様の発光ダイオードを製造し、その特性を測定した。順方向電流20mA、順方向電圧 $V_f=5.0\text{V}$ において発光を観測した。発光素子の発光波長 $\lambda=421\text{nm}$ 、発光強度 $I=0.5\text{cd}$ である。

【0068】上記の工程では、第1障壁層5を 700°C の低温で成長し、かつ、第1井戸層6の成長を行った後に 900°C の高温でかつ30分間のアニールを行う。第3の実施の形態による半導体成長技術を高温長時間アニール・低温障壁層成長型の成長技術と称することができる。

【0069】以上のように、高温でのアニール時間は30分以下が好ましいことがわかる。アニール時間が長すぎると、井戸層を高温にさらすアニール工程において、井戸層へのダメージが大きくなるからである。つまり、井戸層の材料であるInGaInは分解しやすいため、長時間高温にさらすことにより、In過剰ドメイン中のみならずIn適切ドメイン中のInGaInまでも解離してしまい、結晶の質が悪くなるからである。また、井戸層自身の膜厚が蒸発により薄くなり、設計値どおりにならないからでもある。

【0070】以上、第1から第3までの各実施の形態による半導体成長技術によれば、障壁層を井戸層よりも高い成長温度で成長することにより、障壁層の結晶性を良

10

20

30

40

50

くすることができる。井戸層を成長した後に、900℃程度の高温でアニールを行うことにより、井戸層中の過剰なInNが分解、解離する。

【0071】従って、良質のInGa_N井戸層を形成することができる。良質なInGa_N井戸層上に障壁層、クラッド層又はコンタクト層などの上層を成長すると、上層も良好な結晶性を有することになる。従って、良質な多重量子井戸構造を有する半導体発光素子を形成することができる。

【0072】次に、成長中断と水素ガスの導入の影響について考察する。

【0073】InGa_N層の成長後であって、次に成長する層(上層)の成長前に、成長中断期間を設けるとともに、その間、水素ガスを流しておく技術に関しては、Yong-Tae Moon et al., ICMOPE-X2000, pp335-336及びA.V.Sakharov et al., IPAPConf. Series 1 pp241-243などにおいて報告されている。

【0074】また、特開2001-57442号公報や特開平9-36429号公報により、活性層の成長中に一定時間の成長中断期間を設けることにより、InGa_N系の発光素子における発光強度を高める技術が記載されている。

【0075】本件発明者らは、InGa_N系の材料を用いた発光素子の発光強度をより一層高めるために、鋭意実験・考察を重ねた。その結果、活性層の成長中に一定時間の成長中断期間を設ける際に、水素ガスの導入タイミングと水素ガスの導入量とに最適な範囲が存在することを見いだした。

【0076】さらに、成長中断期間だけでなく、井戸層の成長中にも水素を導入することにより、発光強度をより一層高めることができること、緑色発光素子など、高いIn組成を必要とする井戸層を成長する場合にも結晶性の劣化を抑制し、所望のIn組成に制御できることを見いだした。

【0077】上記の考察に基づき、本発明の第4の実施の形態による半導体成長技術について図8(A)から図8(F)まで及び図9を参照して説明する。

【0078】図8(A)は成長温度を、図8(B)はGa源の導入タイミングを、図8(C)はIn源の導入タイミングを、図8(D)は水素ガス(キャリアガス)の導入タイミングを、図8(E)は窒素ガス(キャリアガス)の導入タイミングを示すタイミングチャート図である。尚、窒素(N)源は図8に示す工程中の全ての期間中供給を継続したので、その供給タイミングチャート図は省略する。図8(F)は各成長工程の名称を示している。図9は、上記工程により成長した結晶を加工して形成した発光素子の構造断面図である。

【0079】図8(A)から(F)まで及び図9に示すように、サファイア基板21上に、Ga_N層により形成される低温バッファ層22を成長する。低温バッファ層

22上に、n型Ga_N層によりクラッド層23を形成する。尚、第1から第3までの実施の形態の場合と同様に、低温バッファ層上にn型Ga_N層によりn型コンタクト層を形成し、次いでn型コンタクト層上に例えばn型AlGa_N層によりn型クラッド層を形成しても良い。

【0080】n型Ga_Nクラッド層23を成長した後、時間t1においてTMGとSiH₄との導入を停止すると共に、キャリアガスを水素から窒素に切り替える。より詳細に説明すると、時間t1以前ではキャリアガスは水素で補助ガスに若干の窒素を用いており、反応炉内には水素/窒素混合ガスが供給される。時間t1以降はキャリアガスに窒素、補助ガスにも窒素を用いるため反応管内には窒素だけが供給される。

【0081】時間t2から時間t3までの間に基板温度を1050℃から730℃まで下げ、アンモニアガスを流した状態で基板温度を安定化させる。時間t3から3分経過後の時間t4において、アンモニアガスを流したままの状態においてTMGとTMIとを供給する。時間t4から時間t5までの間、InGa_Nからなる井戸層24を成長する。この際、井戸層24の成長中において、(導入する水素の流量)/(反応管への全導入ガスの流量)の値が0.2%となるように時間t4から時間t5までの間、微量の水素を混合する。

【0082】InGa_N井戸層24を成長した後、温度は変化させずにIII族元素の原料ガス(TM₁G、TM₁I)、アンモニアガス、及び水素ガスの導入を止める。時間t5から時間t6'までの15秒間、結晶成長を中断する。15秒の成長中断期間のうち、時間t5よりも遅い時間t5'から時間t6'までの5秒間、キャリアガスを水素ガスに切り替える。時間t5'までは、キャリアガスとして窒素ガスが、また補助ガスとしても窒素ガスが、反応管内に供給されている。

【0083】時間t5'から時間t6'までの間、水素ガスは、(反応管への導入水素量)/(反応管への全導入ガス量)の値が0.85となるように供給した。

【0084】時間t6'においてキャリアガスを水素から窒素に切り替え、それと同時にTMGとアンモニアを流し、井戸層24よりもバンドギャップの広いGa_N層からなる障壁層25の成長を開始する。時間t6'において障壁層25の成長を停止する。以降、多重量子井戸構造を作成する場合には、前述の工程と同様に成長中断工程と水素ガスの導入工程とを時間t8'まで行う。

【0085】その後、時間t8'からt8までの間にGa_N障壁層25を成長した後、キャリアガスを窒素としたまま、時間t9からt10までの間に基板温度を1050℃まで上昇させる。基板温度が1050℃になると同時に、窒素キャリアガスを水素/窒素混合キャリアガスに切り替える。III族元素の原料ガスとしてアンモ

ニアを、p型不純物の原料ガスとして Cp_2Mg をそれぞれ導入する。時間 t_{11} から AlGaIn 層により形成されるクラッド層26を成長する。

【0086】その後、TMAガスの導入を停止する。p型 GaIn 層より形成されるp型コンタクト層27を成長する。その後、TMGと Cp_2Mg との導入を停止する。基板温度を700℃まで下げる。アンモニアガスの*

	膜 厚	ドーパ量
低温バッファ層22	約20nm	————
n型 GaIn クラッド層23	約2.5 μm	1×10^{-4} *1
井戸層24	約2.5nm	————
障壁層25	約10nm	————
p型 AlGaIn クラッド層26	約20nm	5×10^{-3} *2
p型 GaIn コンタクト層27	約200nm	7×10^{-3} *3

*1 SiH_4 とTMGとのモル流量比 SiH_4/TMG を示す。

*2 Cp_2Mg とTMG、TMAとのモル流量比 $\text{Cp}_2\text{Mg}/(\text{TMG}+\text{TMA})$ を示す。

*3 Cp_2Mg とTMGとのモル流量比 $\text{Cp}_2\text{Mg}/\text{TMG}$ を示す。

【0089】以上の工程によりエピタキシャル層が形成されたエピ成長基板を反応管から取り出す。エピ成長基板にRTA(Rapid Thermal Anneal)処理を行う。窒素ガス雰囲気中において、900℃2分間のアニールを行う。その後、室温まで冷却する。エピ成長基板の一部領域を、n型コンタクト層23が厚さ方向に一部除去されるまでエッチングする。n型コンタクト層23の露出した領域上に例えば、TiとAl合金とにより形成されるn型電極28を形成する。p型コンタクト層27上に、例えばニッケルとAu合金とによって、開口30を有するp型電極31を形成する。以上の工程により発光ダイオードが形成される。発光ダイオードの構造について以下に説明する。

【0090】図9に示すように、発光ダイオードBは、サファイア基板21上に、サファイア基板21側から順に、ノンドープの GaIn 低温バッファ層22と、Siドープのn型 GaIn クラッド層23と、ノンドープの InGaIn 井戸層24と、ノンドープの GaIn 障壁層25と、p型 AlGaIn クラッド層26と、p型 GaIn コンタクト層27との積層を有している。一部領域においてn型 GaIn クラッド層23を露出させる厚さまで積層が除去されている。このn型 GaIn クラッド層23の露出面上に、n型用の電極28がTi/Alにより形成され、p型 GaIn コンタクト層27の上に開口30を有するp型用の電極31がNi/Auにより形成される。

【0091】以上の工程を経て、単一量子井戸構造を有する発光素子(LED)が製造できる。

【0092】上記発光ダイオードBについてEL(エレクトロルミネッセンス)測定を行った。その結果、発光波長 $\lambda=502\text{nm}$ において、発光強度 $I=10\text{cd}$ の値が得られた。なお、この測定に用いた発光ダイオード※50

*導入を停止し、基板温度を室温まで下げ、反応管から基板を取り出す。

【0087】各半導体層を形成する際の原料ガスのモル流量比およびキャリア密度の一例を表2に示す。

【0088】

【表2】

20※Bの平面視上のサイズは300 μm 角($9 \times 10^{-4}\text{cm}^2$)であり、発光を取り出すことのできる開口面積は約 $4 \times 10^{-4}\text{cm}^2$ である。

【0093】次に、本発明の第5の実施の形態による半導体成長技術について、図10(A)から図10(F)まで及び図9を参照して説明する。

【0094】図10(A)は成長温度を、図10(B)はGa源の導入タイミングを、図10(C)はIn源の導入タイミングを、図10(D)は水素ガス(キャリアガス)の導入タイミングを、図10(E)は窒素ガス(キャリアガス)の導入タイミングを示すタイミングチャート図であり、図10(F)は各成長工程の名称を示している。尚、窒素源に関しては、図10に示す全期間中供給し続ける。また、発光素子の構造は、図9に示す構造と同様である。

【0095】本発明の第4の実施の形態による半導体成長技術においては、井戸層成長後の成長中断工程において、水素を導入する際の温度と、障壁層の成長温度、及び井戸層の成長温度を全て730℃で一定とした。

【0096】図10(A)から(F)までに示すように、本実施の形態による半導体成長技術においては、井戸層の成長温度(730℃)よりも高い温度(950℃)で障壁層を成長した。井戸層の成長期間は、時間 t_8 から t_9 まで、時間 t_{16} から t_{17} までである。障壁層の成長期間は、時間 t_4 から t_5 まで、時間 t_{12} から t_{13} まで、時間 t_{20} から t_{21} までである。井戸層の成長後、井戸層の成長温度よりも高い温度(950℃)で水素ガスを導入する。水素ガスの導入期間は、井戸層の成長後であって障壁層の成長前の時間であり、例えば時間 t_{11} から時間 t_{12} まで及び時間 t_{19} から時間 t_{20} までである。尚、クラッド層の成長温度は

1050℃である。

【0097】加えて、井戸層成長中には水素を導入せず、成長中断期間（例えば15秒間）中の一定期間内（例えば5秒間：時間t11からt12まで及び時間t19からt20まで）にのみ水素を導入した。この一定期間内においては、水素と補助ガスの窒素とが反応管に供給されており、水素は、（反応管への導入水素量）／（反応管への全導入ガス量）の値が75%となるように供給した。

【0098】上記工程により成長した基板を用いて第4の実施の形態と同様の発光素子（LED）を製造したところ、発光波長506nmにおいて、発光強度I=8.2cdの値が得られた。

【0099】尚、上記の第4及び第5の実施の形態においては、n型クラッド層として、n型Ga_{0.9}Nからなる単一層を用いたが、Ga_{0.9}N層、AlGa_{0.1}N層、InGa_{0.1}N層、AlIn_{0.1}N層を適宜組み合わせた複数の層により構成されていても良い。

【0100】以下、上記第4又は第5の実施の形態による半導体成長技術により成長した半導体結晶の評価結果について図11から図18までを参照して考察する。

【0101】図11は、井戸層成長中の水素導入の有無によるEL発光の変化を示す図であり、縦軸に発光強度（任意単位）を、横軸に発光波長をとっている。尚、この場合には、成長中断期間中には水素を導入していない。図12は、井戸層成長後の成長中断時間において水素導入の有無によるEL発光の変化を示す図である。この場合には、井戸層の成長中には水素を導入しない。図13は、井戸層成長中の水素導入と井戸層成長後の成長中断時間における水素導入との両者を行った場合と、行わなかった場合とによるEL発光の変化を示した図である。図14は、井戸層成長中と成長中断期間中の少なくともいずれか一方において水素を導入した場合のEL発光スペクトルを示す図である。

【0102】図11に示すように、成長温度730℃において井戸層を成長している際に、水素を導入しない場合には、発光強度がきわめて小さいのに対して、井戸層を成長している際に水素を0.2%導入すると、発光強度が約30倍の大きくなる。尚、同図においては、水素を導入しない場合のデータのみ、その値を15倍にして示してあり、図中に（×15）と記載してある。

【0103】図11から、井戸層を成長している際の水素の導入量を10%まで増やすと、発光強度のピーク値が20%ほど小さくなる上に、ピーク発光波長が短波長側に大きくずれていることがわかる。

【0104】図12に示すように、井戸層を成長している際は水素を導入せずに、その後の成長中断期間中に水素を導入する場合（水素濃度85%、水素導入期間7秒間）には、成長中断中に水素を導入しない場合と比べてピーク発光強度が約50倍と極めて高い値を示す。尚、

同図においては、成長中断中に水素を導入しない場合のデータの値を20倍にして示してあり、図中に（×20）と記載してある。

【0105】成長中断中の水素の導入量を85%とし、導入期間を300秒間にとすると、発光強度のピーク値が約1/3に低下するとともに、ピークにおける発光波長が短波長側に大きくずれることがわかる。図12においては、このときのデータの値を2倍にして示してあり、図中に（×2）と記載してある。

【0106】図13に示すように、井戸層を成長している際（水素濃度0.2%）及びその後の成長中断期間中（水素濃度85%、水素の導入期間5秒間）に水素を導入する場合と、両方の期間とも水素を導入しない場合とで比較すると、前者のピーク強度は、後者のピーク強度の約55倍と極めて高い値を示す。

【0107】なお、同図においては、両方の期間共に水素を導入しない場合のデータのみ、その値を30倍にして示してあり、図中に（×30）と記載してある。

【0108】図11から図13までに示した結果より、井戸層成長工程中又は井戸層成長後の成長中断工程において適量の水素を導入することにより、発光強度を高めることができる。水素を導入しない場合に観測されたメインピーク以外の種々のサブピークも少なくなる。種々のサブピークは、水素を導入しない場合には、前述のIn過剰ドメインと適正ドメインとが分離した状態で混在しているために生じるものと考えられる。水素の導入により上記の分離状態が解消され、サブピークが少なくなるとともに、ピークの半値幅も小さくなり、結晶性が向上しているものと考えられる。

【0109】水素の導入量が過剰になると、ELの発光強度が小さくなる上に、発光波長も短波長側にシフトする。水素は、適正範囲内で導入するのが好ましい。

【0110】図14に示すように、井戸層成長中と成長中断期間中の両方において水素を導入した場合、EL発光スペクトルがやや短波長側にシフトするが、発光強度が高くなることがわかる。

【0111】以上、図11から図14までの結果については、以下のように説明することができる。

【0112】InGa_{0.1}Nを井戸層とした発光素子においては、発光層（活性層）を形成する結晶層の結晶組織の均質性が向上することのみによって、発光効率が向上するのではない。むしろ、結晶組織的には適度に不均質な方が、発光効率が向上すると考えられる。

【0113】井戸層の成長中、或いは井戸層成長後の成長中断工程中に水素を全く導入しない場合には、上述のようにInGa_{0.1}N層中にIn過剰ドメインと適正ドメインとが分離した状態で存在する。この場合には、結晶組織的には過度の不均一が生じている状態と言える。従って、InGa_{0.1}N層の結晶性は良くない。

【0114】成長工程中又は成長中断工程において、

10

20

30

40

50

窒素に比べてエッチング効果の高い水素を適度に導入すると、In過剰ドメインにおけるInを脱離させることができる。水素ガスの導入により、結晶における内部組織形態の変化(In過剰ドメインと適正ドメインとの存在比率や混合形態など)を制御可能となり、適度な不均一性を有する結晶に変化させることができる。従って、発光素子の発光効率を向上させることができる。

【0115】但し、水素の導入量が過剰になると、Inが過剰に脱離する。Inの組成比が小さくなりすぎるため、発光波長が短波長化するものと考えられる。さらに、結晶性も低下するため、発光強度も小さくなるものと考えられる。

【0116】次に、基板温度と導入する水素の量と水素処理の時間との関係について以下に説明する。

【0117】井戸層の成長工程中、或いは井戸層成長後の成長中断工程中に水素処理を行う場合、その処理条件により水素ガスのエッチング効果は大きく異なると考えられる。エッチング効果は、水素ガス導入時の基板温度と導入水素量と水素の導入時間とに密接に関係する。この点について、図15から図18までを参照して説明する。図15は、成長中断期間中における導入水素量とEL発光強度との関係を示す図である(水素処理時間は5秒間である。)。図16は、成長中断期間中における導入水素量とEL発光波長との関係を示す図である(水素処理時間は5秒間である。)。図17は、成長中断中における水素処理時間とEL発光強度との関係を示す図である(全ガス量に対する水素ガスの導入量の割合を75%とした。)。図18は、井戸層成長中における水素ガスの導入量とEL発光強度との関係を示す図である。

【0118】図15に示すように、成長中断工程において、水素ガスの割合を増加させると、EL発光強度は高くなる傾向にある。加えて、水素処理時間を5秒間で一定とした場合に、基板温度が730℃の場合よりも基板温度が920℃と高い場合の方が、より少ない水素導入量でEL発光強度向上の効果が大きい。

【0119】基板温度を920℃とした場合には、水素の割合が50%から85%までの範囲で、水素を導入することによる効果が大きい。水素ガスの割合が75%のときに、EL発光強度は最大値をとる。

【0120】基板温度を730℃とした場合には、水素の割合が75%から100%までの範囲で、水素を導入することによる効果が大きい。水素ガスの割合が85%のときに、EL発光強度は最大値をとる。

【0121】水素処理の時間を5秒よりも長くした場合には、EL発光強度が最大値を示す水素ガスの割合は少なくなると推測できる。逆に、水素処理の時間を5秒よりも短くした場合には、EL発光強度が最大値を示す水素ガスの割合は多くなると推測できる。

【0122】図16に示すように、成長中断工程において水素処理を行うと、発光ピークにおける波長はわず

かに短波長側にシフトすることがわかる。水素ガスの割合が増加すると、ピーク波長のシフト量は増加する。

【0123】図17に示すように、基板温度が高い方(920℃)が基板温度が低い(730℃)場合よりも、水素処理時間が短くてもEL発光強度が高くなることからわかる。基板温度が920℃の場合には、水素処理の時間として3秒間から50秒間の間において発光強度を高くする効果が特に大きい。発光強度は水素処理時間が5秒の時に最大値をもつ。一方、基板温度が730℃の場合には、水素処理の時間として5秒間から100秒間の間において発光強度を高くする効果が大きい。50秒の時に最大値をもつ。

【0124】図18に示すように、基板温度を730℃とした場合において、井戸層の成長中に微量でも水素を導入すると、ELの発光強度が飛躍的に向上することがわかる。全ガス量に対する水素ガスの割合が1%以下であっても、その効果は非常に大きい。1%程度でEL発光強度は最大となる。それ以上水素ガスの割合が高くなると、ELの発光強度は徐々に小さくなるが、5%程度までは最大値の80%以上の高い値を示すことがわかる。

【0125】図19(A)は、井戸層成長工程中及び井戸層成長後の成長中断工程の両方の工程において水素を導入した場合(第4の実施の形態に相当)の断面を示すTEM写真である。図19(B)は、井戸層成長工程中及び井戸層成長後の成長中断工程の両方の工程において水素を導入しなかった場合の断面を示すTEM写真である。

【0126】図19(A)に示すように、水素処理を行った多重量子井戸構造は、井戸層と障壁層との界面に凹凸が観測される。尚、井戸層成長中に水素ガスを導入した場合や、井戸層成長後の成長中断工程において水素ガスを導入した場合、両方の工程中に水素を導入した場合など、いずれの場合にも図19(A)と同様のTEM像が得られている。

【0127】図19(B)に示すように、水素処理を行わなかった多重量子井戸構造は、井戸層と障壁層との界面に目立った凹凸はなく、平坦かつ明瞭な界面が形成されていることがわかる。

【0128】上記のELの特性と併せて考察すると、井戸層と障壁層との界面に凹凸が生じている方が、発光素子としての特性は良好であることがわかる。この結果より、井戸層の成長中或いは井戸層成長後の成長中断中に水素を導入することにより、Inを過剰に含むドメインにおいてInが脱離し、結晶性の向上が図れたものと考えられる。

【0129】水素ガスの導入に関する半導体成長技術については、以下に述べる点に留意して結晶成長を行うことにより、発光素子を形成した場合の素子の特性を向上させることができる。

10

20

30

40

50

【0130】1) InGaN井戸層の成長期間中に水素ガスを導入すると良い。水素ガスの導入時期は、成長時間と等しい時間或いは成長時間より短い時間である。水素ガスの導入量としては、(導入水素流量)/(反応管への全導入ガス流量) R_H が0より大きくかつ0.1以下となるようにするのが好ましい。さらに好ましくは、 R_H が0より大きくかつ0.05以下であれば、その効果はより一層大きくなる。

【0131】2) 井戸層成長後に成長中断期間を設けておくとうまい。さらに、成長中断期間中に、水素ガスを導入すると良い。 R_H が0.05以上で、かつ、1.0以下とするのが好ましい。 R_H が0.5以上で、かつ、1.0以下とするのがさらに好ましい。また、中断時間中の水素導入期間の長さは、1秒から600秒の間となるようにするのが好ましい。特に3秒から100秒で、より効果が大きくなる。

【0132】上記1) および2) の少なくともいずれか一方を行うことにより、InGaN井戸層の結晶性を改善することができ、発光素子を形成した場合の発光特性を向上させることができる。この場合、井戸層の界面は凹凸状になっていることがわかった。

【0133】第5の実施の形態による半導体成長技術を用いた場合にも、第4の実施の形態による半導体成長技術を用いた場合とほぼ同様の結果が得られる。

【0134】尚、上記の各実施の形態においては、基板としてサファイア基板を用いた例を示したが、その他、SiC基板、GaN基板、Si基板、GaAs基板及びスピネル基板のうちから選択されるいずれかの基板を用いても良い。また、低温バッファ層としては、GaN層以外に、AlN層、AlGaIn層及びAlIn層のうちから選択されるいずれかの層を用いても良い。この場合には、III族用の原料ガスを適宜選択して導入すれば良い。

【0135】コンタクト層は、井戸層よりも実質的なバンドギャップが大きい層を用いるのが好ましい。上記の実施の形態においては、n型コンタクト層をn型GaIn層による単一層で形成したが、n型GaIn層とn型AlGaIn層或いは井戸層であるInGaInよりも広いバンドギャップを有するInGaIn層との2層構造により形成しても良い。或いは、n型GaIn層とn型AlGaIn層と、井戸層であるInGaInよりも広いバンドギャップを有するInGaIn層との3層構造としても良い。

【0136】クラッド層は、井戸層及び障壁層のいずれよりもバンドギャップの広い層を用いるのが好ましい。もちろん、単層でも良いし多層構造を用いても良い。

【0137】多重量子構造における井戸層の層数として、本実施の形態においては2組の量子井戸構造を用いた例を示した。井戸層の層数を増加させると、10層程度までは発光強度が高くなる。それ以上の層数になると、発光強度が小さくなる。

【0138】尚、ダイオードの順方向立ち上がり電圧 V_f は、井戸層の層数が多いほど高くなる。すなわち、多重量子構造においては、発光強度と V_f とはトレードオフの関係にある。従って、目的、用途に応じて井戸層の層数を選択すれば良い。

【0139】また、単一量子井戸構造を用いることもできる。その場合には、井戸層の上下に障壁層の代わりにクラッド層を成長すれば良い。この際、クラッド層の成長条件を上記の各実施の形態における障壁層の成長条件と同じにすれば良い。

【0140】また、上記の各実施の形態においては、発光素子としてLEDを例にして説明したが、その他、受発光素子(LED、LD(レーザーダイオード)、SLD(Semiconductor Laser Diode)、PD(フォトダイオード))や、トランジスタなどの電子デバイス、電子線発生素子(FED、EB源など)やそれらの素子を組み合わせたものを、上記各実施の形態による半導体成長技術を用いた窒化ガリウム系化合物半導体により形成することが可能である。

【0141】以上、実施の形態に沿って本発明を説明したが、本発明はこれらに制限されるものではない。プロセスパラメータなども種々選択することができる。その他、種々の変更、改良、組み合わせ等が可能なことは当業者には自明であろう。

【0142】

【発明の効果】本発明の半導体成長技術を用いると、InGaIn層中のIn過剰ドメイン領域においてInが脱離し、適切なIn組成を有する適正ドメイン領域が形成できる。従って、この技術を用いて発光素子を形成した場合に、優れた特性を発揮することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の第1の実施の形態による半導体発光素子の構造を示す断面図である。

【図2】 図2(A)から図2(D)までは、本発明の第1の実施の形態による半導体結晶成長方法を示すタイミングチャート図である。

【図3】 図3(A)から図3(D)までは、本発明の第2の実施の形態による半導体結晶成長方法を示すタイミングチャート図である。

【図4】 本発明の第1及び第2の実施の形態による半導体結晶成長技術を用いて成長した結晶によりLEDを形成した場合に得られた、アニール温度と発光波長との関係を示すグラフである。

【図5】 本発明の第1及び第2の実施の形態による半導体結晶成長技術を用いて成長した結晶によりLEDを形成した場合に得られた、アニール温度とEL発光強度との関係を示すグラフである。

【図6】 本発明の第1及び第2の実施の形態による半導体結晶成長技術を用いて成長した結晶によりLEDを形成した場合に得られた、アニール温度と順方向電圧と

の関係を示すグラフである。

【図7】 図7(A)は、本発明の第1の実施の形態による半導体結晶成長技術を用いて成長した結晶の断面を示すTEM写真であり、図7(B)は、従来の半導体結晶成長技術を用いて成長した結晶の断面を示すTEM写真である。

【図8】 図8(A)から図8(F)までは、本発明の第4の実施の形態による半導体結晶成長方法を示すタイミングチャート図である。

【図9】 本発明の第4の実施の形態による半導体発光素子の構造を示す断面図である。

【図10】 図10(A)から図10(F)までは、本発明の第5の実施の形態による半導体結晶成長方法を示すタイミングチャート図である。

【図11】 本発明の第4の実施の形態による半導体結晶成長技術を用いて成長した結晶によりLEDを形成した場合に得られた、発光波長と発光強度との関係を示すグラフである。

【図12】 本発明の第5の実施の形態による半導体結晶成長技術を用いて成長した結晶によりLEDを形成した場合に得られた、発光波長と発光強度との関係を示すグラフである。

【図13】 井戸層成長工程中と成長中断工程中との両工程において水素を導入した場合と、両工程において水素を供給しなかった場合とで、成長した結晶によりLEDを形成した場合に得られた、発光波長と発光強度との関係を示すグラフである。

【図14】 水素処理の条件を変化させて成長した結晶によりLEDを形成した場合に得られた、発光波長と発光強度との関係を示すグラフである。

【図15】 成長中断中における水素の導入量と、成長した結晶によりLEDを形成した場合に得られた発光強度との関係を示すグラフである。

【図16】 成長中断中における水素ガス全導入ガスに対する割合と、成長した結晶によりLEDを形成した場合に得られた発光波長との関係を示すグラフである。

【図17】 成長中断中における水素処理時間と、成長した結晶によりLEDを形成した場合に得られた発光強度との関係を示すグラフである。

【図18】 成長中断中における水素ガス全導入ガスに対する割合と、成長した結晶によりLEDを形成した場合に得られた発光強度との関係を示すグラフである。

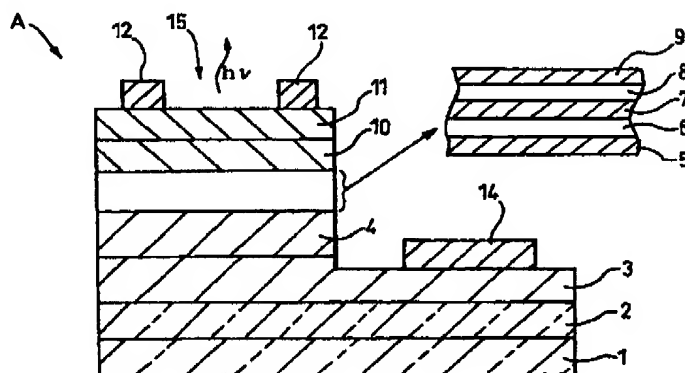
【図19】 図19(A)は、本発明の第4の実施の形態による半導体結晶成長技術を用いて成長した結晶の断面を示すTEM写真であり、図19(B)は、従来の半導体結晶成長技術を用いて成長した結晶の断面を示すTEM写真である。

【図20】 一般的な発光素子(LED)の構造を示す断面図である。

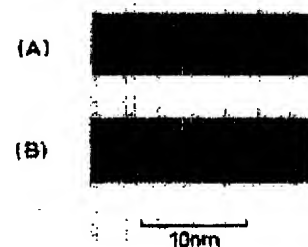
【符号の説明】

- A 発光ダイオード
- 1 サファイア基板
- 2 GaNバッファ層
- 3 GaNコンタクト層
- 4 AlGaInクラッド層
- 5 GaN障壁層
- 6 InGaIn井戸層
- 7 GaN障壁層
- 8 InGaIn井戸層
- 9 GaN障壁層
- 10 AlGaInクラッド層
- 11 GaNコンタクト層
- 12 p型電極
- 14 n型電極
- 15 開口

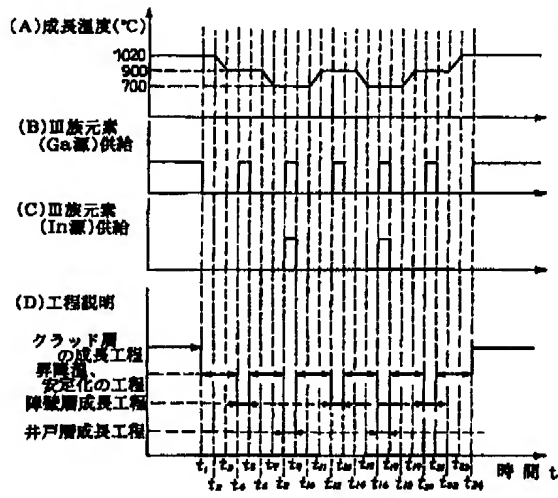
【図1】



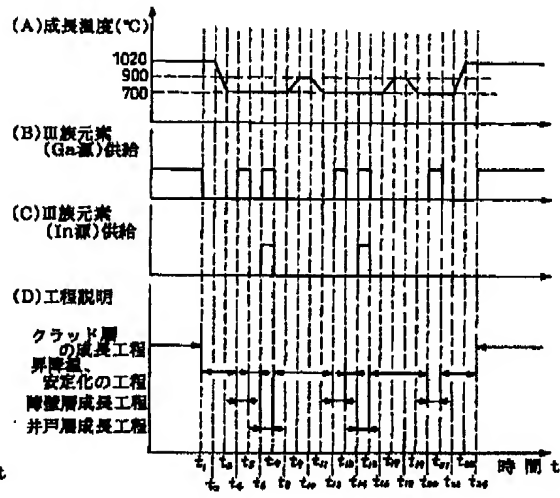
【図7】



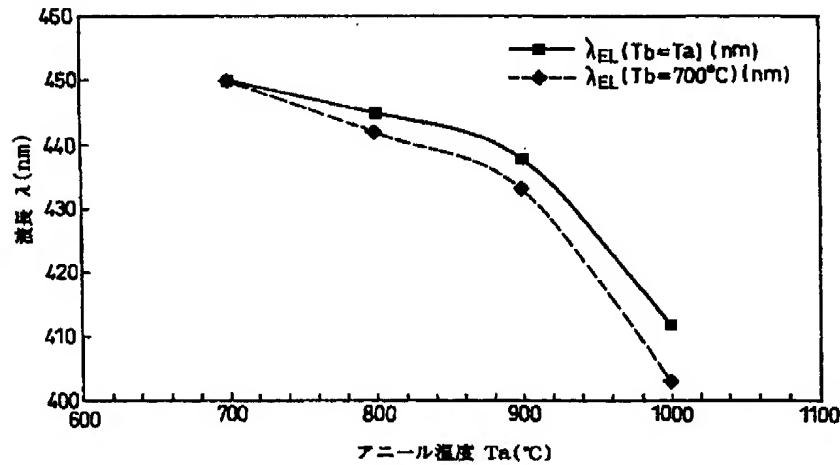
【図2】



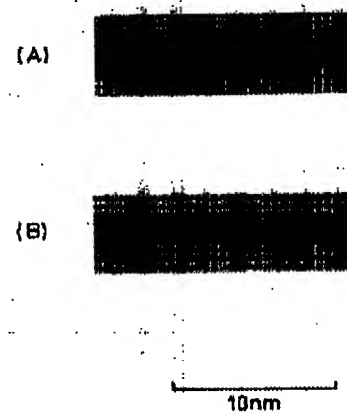
【図3】



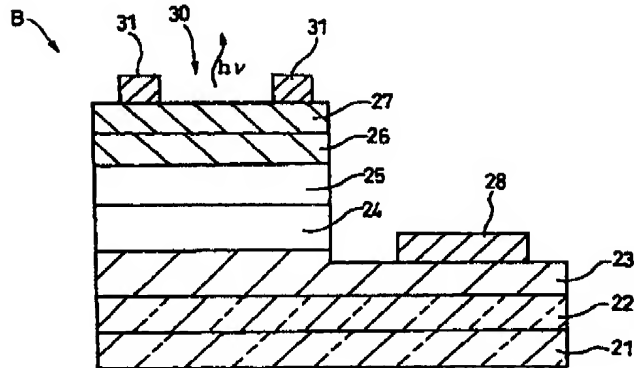
【図4】



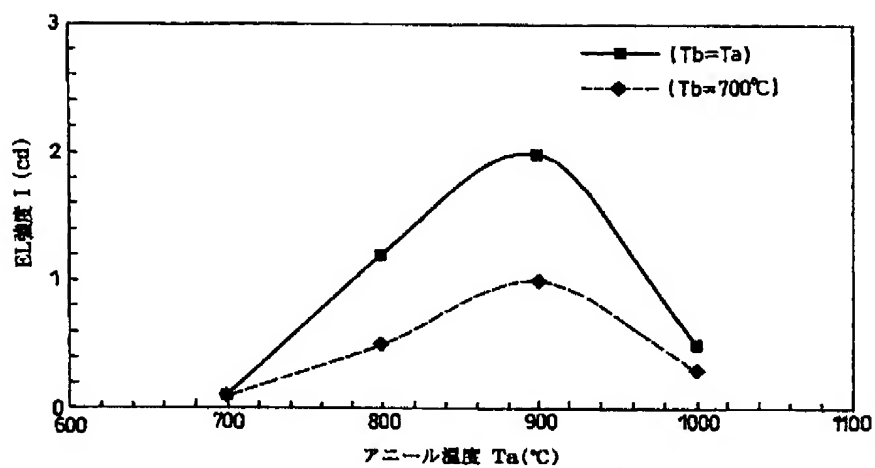
【図19】



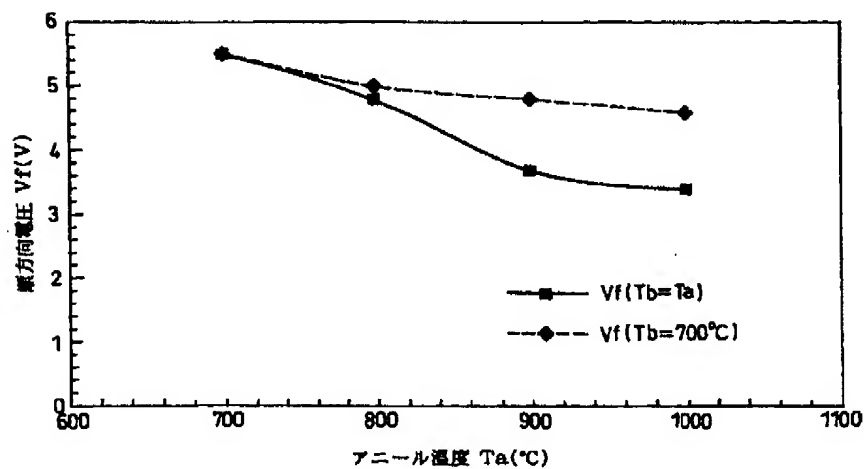
【図9】



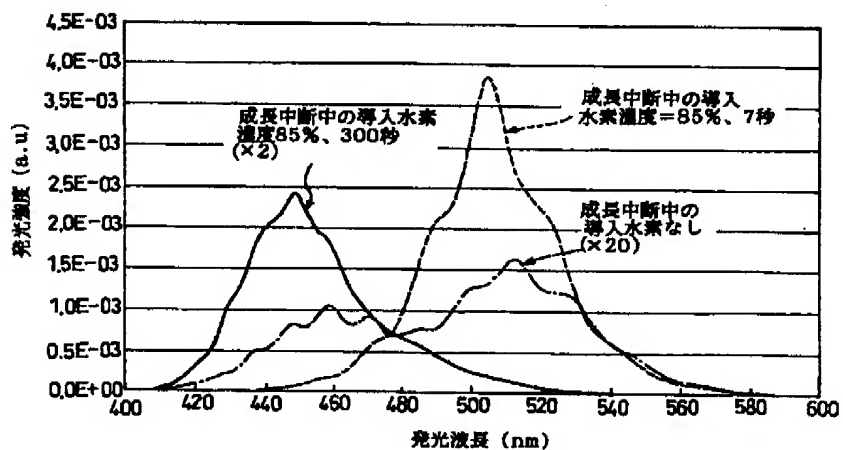
【図5】



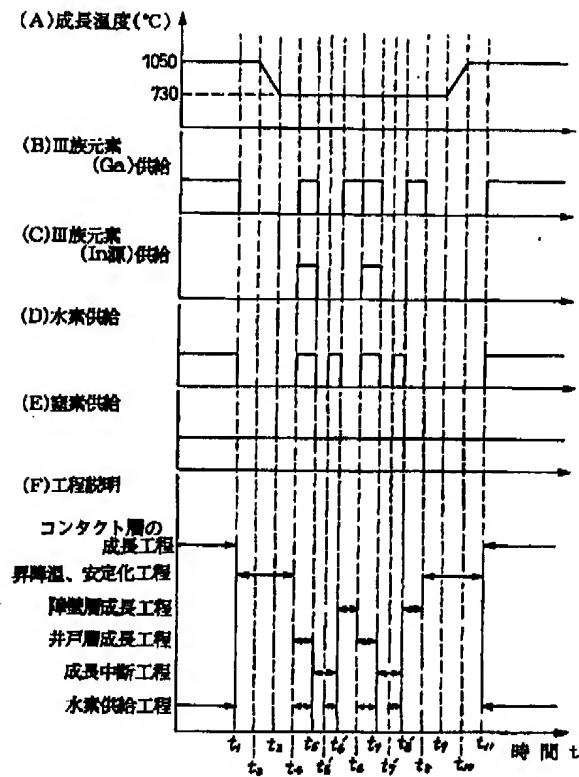
【図6】



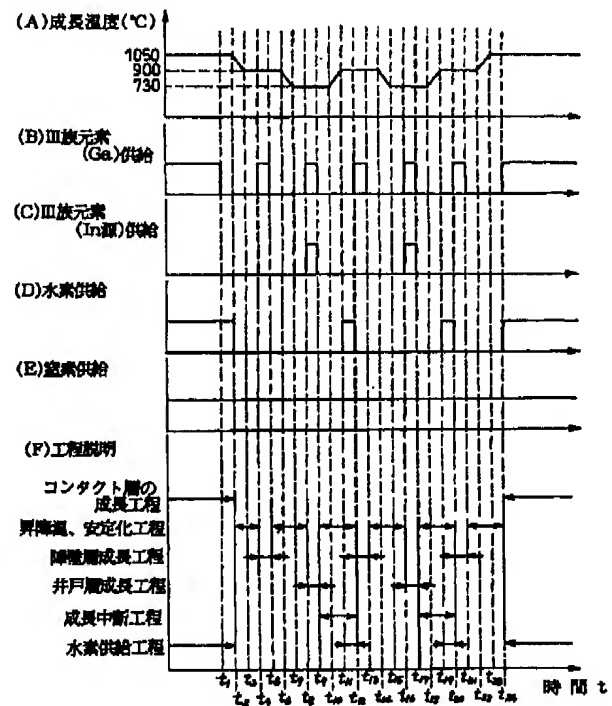
【図12】



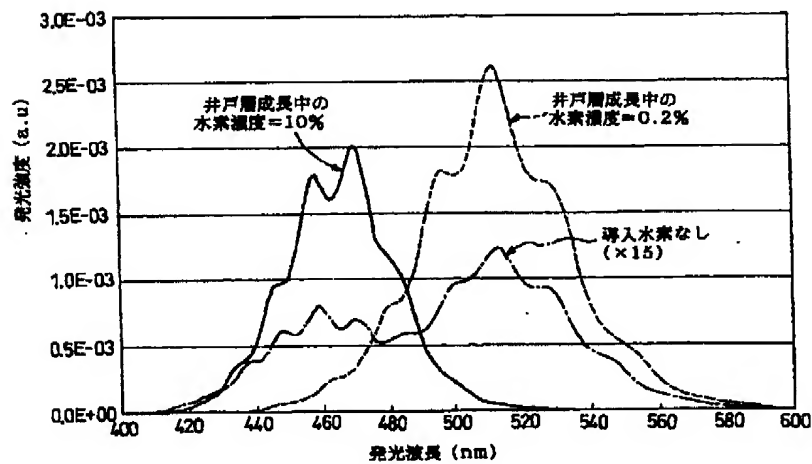
【図8】



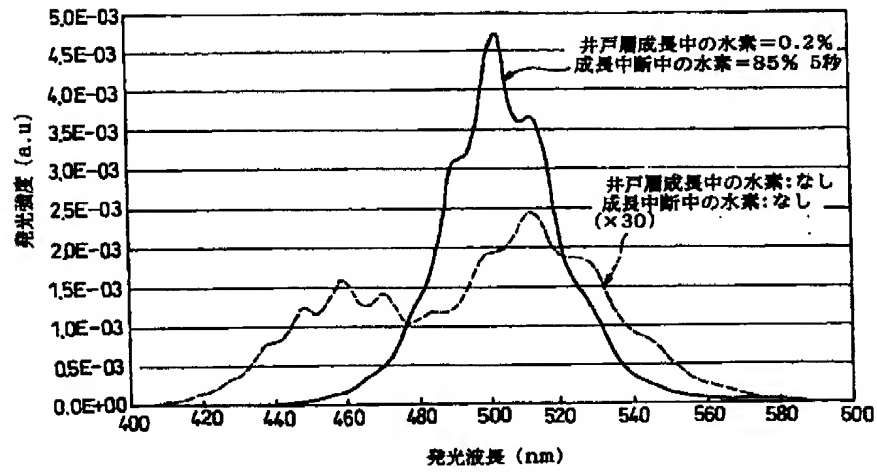
【図10】



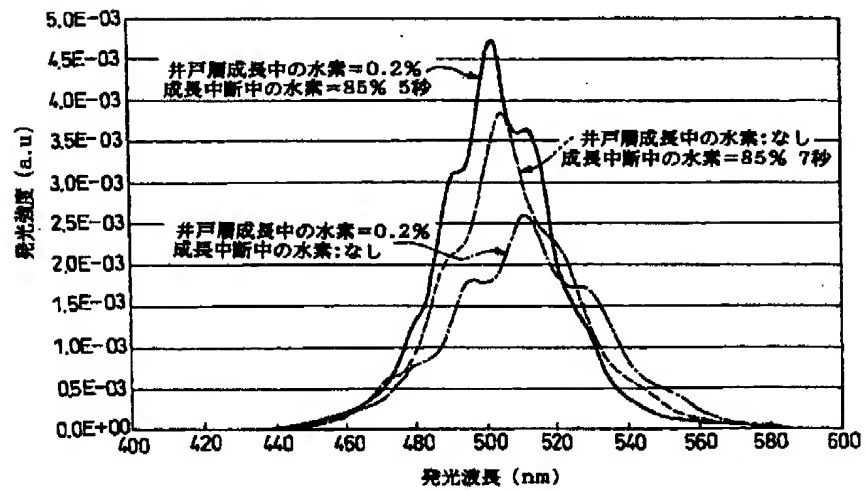
【図11】



【図13】

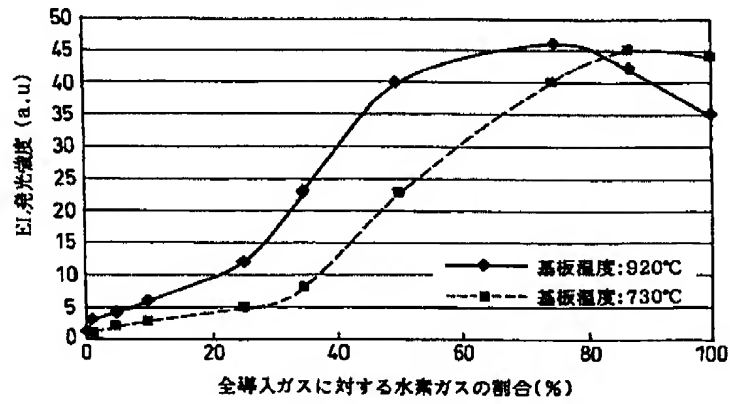


【図14】



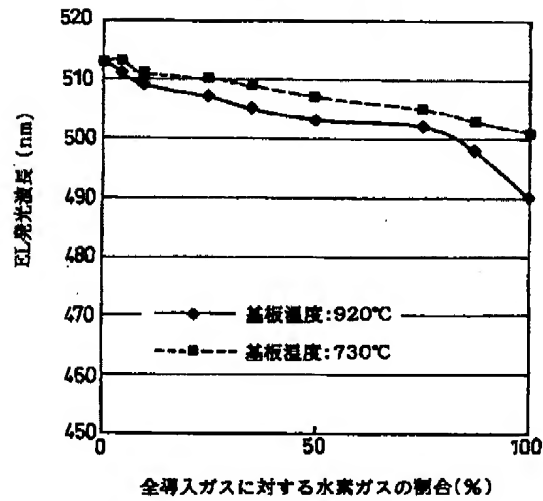
【図15】

(水素処理時間:5秒)

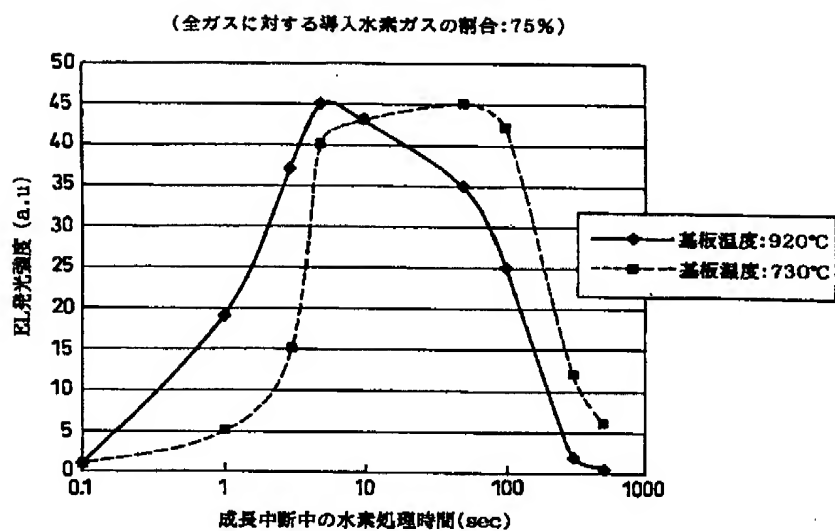


【図16】

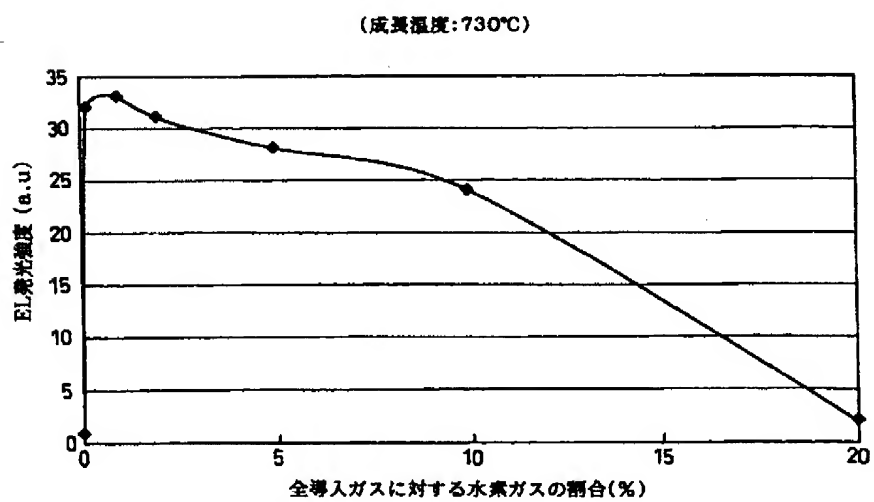
(水素処理時間:5秒)



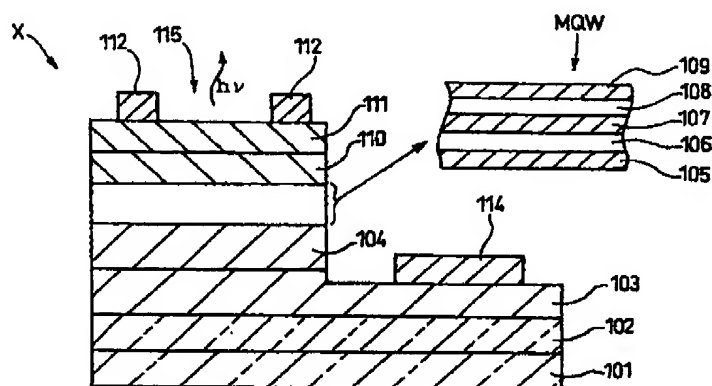
【図17】



【図18】



【図20】



フロントページの続き

(72)発明者 堀尾 直史
 東京都目黒区中目黒2-9-13 スタンレ
 一電気株式会社内
 (72)発明者 谷口 和与至
 東京都目黒区中目黒2-9-13 スタンレ
 一電気株式会社内

Fターム(参考) 5F041 AA03 AA04 AA43 CA04 CA05
 CA40
 5F045 AA04 AB14 AB17 AB18 AC08
 AC12 AD11 AD12 AD13 AF09
 BB12 BB16 CA10 DA53 DA55
 DA68